

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 December 2000 (12.12.00)	
International application No. PCT/JP00/03185	Applicant's or agent's file reference BRC00P098A
International filing date (day/month/year) 18 May 2000 (18.05.00)	Priority date (day/month/year) 19 May 1999 (19.05.99)
Applicant HONDA, Souichiro et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 19 October 2000 (19.10.00)

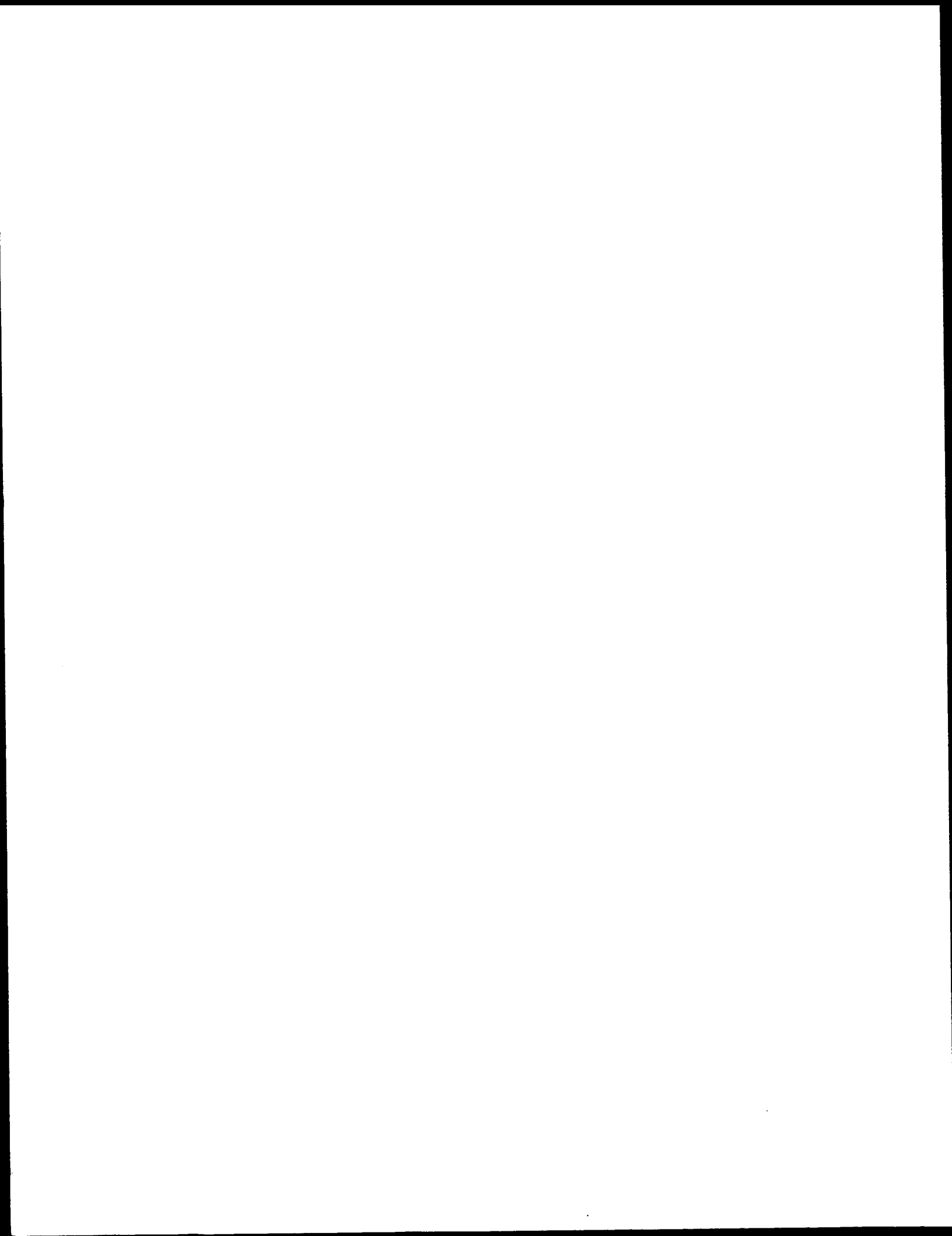
☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Kiwa Mpay
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2000 年 11 月 30 日 (30.11.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/71616 A1(51) 国際特許分類⁷: C08L 33/12, 27/06,
B29C 43/24 // B29K 27:06, B29L 7:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03185

(22) 国際出願日: 2000 年 5 月 18 日 (18.05.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/138714 1999 年 5 月 19 日 (19.05.1999) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目 6 番 41 号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本多総一郎

(HONDA, Souichiro) [JP/JP]. 中田 章 (NAKATA, Akira) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima (JP). 土部 研 (TSUCHIBE, Ken) [JP/JP]; 〒214-0014 神奈川県川崎市多摩区登戸 3816 番地 三菱レイヨン株式会社 東京技術・情報センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 20 号 第 16 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, ID, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESSING AID, VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING MOLDED ARTICLE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 加工助剤、それを用いた塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた成形品の製造法

(57) Abstract: A processing aid which enables a sheet to be reduced in the content of a matter remaining in a non-gel state on the surface and in the development of flow marks and be improved in releasability from metallic roll surfaces. It comprises (A) a copolymer obtained by copolymerizing a monomer mixture comprising 70 to 90 wt.% methyl methacrylate, 30 to 10 wt.% acrylic ester or methacrylic ester excluding methyl methacrylate, and other monomer(s) copolymerizable with these and (B) a copolymer obtained by copolymerizing a monomer mixture comprising at least 30 wt.% methyl methacrylate and at least one monomer selected among methacrylic esters excluding methyl methacrylate, acrylic esters, aromatic alkenyl compounds, and other monomers.

[続葉有]

WO 00/71616 A1



(57) 要約:

シート上の未ゲル化物とフローマークの発生を減少させ、シートのロール金属面からの離型性を向上させる加工助剤を提供するもので、メタクリル酸メチル 70～90 重量%と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル 30～10 重量%とこれらと共重合可能な他種の単量体とからなる単量体混合物を共重合させることによって得られた共重合体 (A) と、

少なくとも 30 重量%以上のメタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、およびその他の単量体から選ばれる少なくとも一種を構成単位とする単量体からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた共重合体 (B) とからなる加工助剤である。

明 細 書

加工助剤、それを用いた塩化ビニル系樹脂組成物
およびそれを用いた成形品の製造法

5

技術分野

- 本発明は、塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびこれを用いた塩化ビニル系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、塩化ビニル系樹脂が本来有する諸物性を損なうことなく、塩化ビニル系樹脂のカレンダー成形加工時にゲル化促進効果を付与し、カレンダー成形加工において問題となるカレンダーシートの未ゲル化物と、従来の加工助剤では困難であったフローマークの発生を解消できる上に、カレンダー成形加工時のシートのロール金属面からの離型性をも向上させる、カレンダー成形加工用加工助剤、これを用いたカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物およびこれを用いた成形品の製造法に関する。

背景技術

- 塩化ビニル樹脂は各種の物理的性質および化学的性質が優れているために、フィルム、シート、ボトル、建材、床材料、電線被覆材等の種々の製品に広く使用されている。しかしながら、塩化ビニル樹脂は成形加工温度が熱分解温度に近いために成形加工領域が狭く、ゲル化速度が遅いために混練操作等で速やかに粉体から均一な溶融物となり難く、溶融成形物の表面状態が劣悪になる場合が多い。これらの欠点を克服する目的で数多くの技術が知られている。例えば、可塑剤の添加や、塩化ビニル樹脂と他の単量体との共重合等がある。しかし、可塑剤の添加は、可塑剤の揮発や逃散等の問題がある他に、最終成形品の物理的性質の低下をもたらす場合がある。塩化ビニル樹脂と他の単量体との共重合による方法においても、塩化ビニル樹脂本来の性質を損なうことなく共重合を行うには、共重合させる単量体の使用量には限界があり、使用量が多すぎると可塑剤の添加の場合

と同様に最終成形品の物理的性質を低下させる恐れがある。

一方、塩化ビニル樹脂の成形加工時に樹脂のゲル化を促進したり、さらには長時間の成形加工においても成形品表面を平滑に保ったり、変わらぬ表面光沢を付与するなど、いわゆる加工性の向上を目的として、塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつかが加工助剤として検討され、この加工助剤としての共重合体を配合する方法が提案されている。これらはいずれもメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体である。これらの共重合体を混合した塩化ビニル樹脂はゲル化速度が速く、二次加工性も大幅に改善される反面、例えば、その分散不良に基づく未ゲル化物の発生等、最終成形品の商品価値を低下させるような欠点を有している。

そこで、塩化ビニル樹脂のゲル化速度を促進すると同時に、添加された加工助剤の分散不良に起因する未ゲル物の発生を抑制する方法として、ポリメタクリル酸メチルと、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルよりなる群より選ばれた優位量のモノマーと劣位量のメタクリル酸メチルとの共重合体からなる多段共重合体、あるいはこれらをラテックス状態で混合させた重合体混合物、あるいは、メタクリル酸メチルの優位量とアクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルよりなる群より選ばれた劣位量のモノマーより得られた共重合体と、劣位量のメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルよりなる群より選ばれた優位量のモノマーより得られた共重合体からなる多段共重合体、あるいはこれらをラテックス状態で混合させた重合体混合物を加工助剤として配合した塩化ビニル系樹脂組成物が提案されている（特公昭52-49020号公報、特公昭53-2898号公報参照）。

さらに、乳化重合法による加工助剤の調製時にラテックスの粒子径を規定した多段重合体を用いることも提案されている（特許第2515014号公報参照）。

上記公報に記載の、かかる特定の共重合体からなる加工助剤を配合した塩化ビニル系樹脂組成物は、未ゲル化物の発生や二次加工性の改善という特性を有している。

しかしながら、ゲル化促進と同時に二次加工性を改善するためには、加工助剤

の分子量が大きいことが必要となる。このため、成形加工時の樹脂組成物の溶融粘度が高くなるため、カレンダー成形加工時にはカレンダーシート表面にフローマークが発生し成形品の商品価値を落とす欠点も同時に有する。

- 上記の問題を改良する目的で、メタクリル酸メチルと特定のメタクリル酸エステルとからなる共重合体を加工助剤として配合した塩化ビニル系樹脂組成物が提案されている（特許第2813248号公報参照）。

一方、メタクリル酸メチルを主成分とした共重合体は、本質的に金属面への粘着性が大きく、シートのロール金属面からの離型性に劣るという欠点も有する。

- カレンダー成形加工におけるシートのロール金属面からの離型性の向上を目的として、種々の滑剤の併用が検討されているが、塩化ビニル系樹脂組成物の物理的性質の維持という点から、これら滑剤の使用量には上限がある上、適正使用量の範囲内でも、シートの離型性の長期持続性の欠如、最終成形品の表面へのブルーム、あるいはカレンダー成形加工時におけるロール金属面への滑剤の付着等を生ずるため、一般的な解決法にはなり得ていない。

- 近年、塩化ビニル系樹脂のカレンダー成形加工において、生産性を向上させるべく、成形機の大形化とともに成形時間の短縮を目的とした高速生産化が図られている。カレンダー成形加工の高速化に伴い、カレンダー成形したシート上には未ゲル化物やフローマークが数多く発生して、最終成形品の外観、品質が大いに損なわれるという問題が生じており、これを大きく改善できる技術が求められている。さらに、シートのロール金属面からの離型性を、これまで以上に向上させる技術も強く求められている。

発明の開示

- 本発明の課題は、上述の要求を満たすことにある。すなわち、塩化ビニル系樹脂の高速カレンダー成形加工条件下において、最終成形品の商品価値を低下させるシート上の未ゲル化物とフローマークの発生を減少させ、かつシートのロール金属面からの離型性をも向上させるカレンダー成形加工用加工助剤、およびそれを用いたカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意検討した結果、機能の異なる２種類の重合体、即ち、共重合体（Ａ）と共重合体（Ｂ）とからなる加工助剤を塩化ビニル系樹脂に配合することにより、カレンダー成形加工におけるシート上の未ゲル化物やフローマークを減少させ、さらにはシートのロール金属面からの離型性を向上させることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち本発明の要旨とするところは、

（１）　メタクリル酸メチル７０～９０重量％と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル３０～１０重量％とこれらと共重合可能な他種の単量体からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量（ M_w ）が７００，０００～２，０００，０００の範囲であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が３．０以下である共重合体（Ａ）と、

少なくとも３０重量％以上のメタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、およびその他の単量体から選ばれる少なくとも一種を構成単位とする単量体からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量（ M_w ）が１０，０００～５００，０００の範囲である共重合体（Ｂ）

とからなる加工助剤、

（２）　塩化ビニル系樹脂１００重量部と、上記（１）項に記載の加工助剤０．１～２０重量部とからなる塩化ビニル系樹脂組成物

（３）　上記（２）項に記載の塩化ビニル系樹脂組成物からカレンダー成形加工によって成形品を製造する方法、である。

本発明の加工助剤を塩化ビニル系樹脂に配合することにより、カレンダー成形加工におけるシート上の未ゲル化物やフローマークを減少させ、シートのロール金属面からの離型性を向上させることができ、その工業的価値は極めて大きい。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明の加工助剤は、70～90重量%のメタクリル酸メチルと、30～10重量%のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルと、これらと共重合可能な他種の単量体成分とからなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(Mw)が700,000～2,000,000の範囲であり、分子量分布(Mw/Mn)が3.0以下である共重合体(A)と、

少なくとも30重量%以上のメタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、およびその他の単量体から選ばれる少なくとも一種を構成単位とする単量体からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(Mw)が10,000～500,000の範囲である共重合体(B)とからなる。

以下に、この加工助剤について詳述する。

本発明の加工助剤を構成する共重合体(A)は、メタクリル酸メチル70～90重量%と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル30～10重量%と、これらと共重合可能な他種の単量体成分とからなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(Mw)が700,000～2,000,000の範囲であり、分子量分布(Mw/Mn)が3.0以下である共重合体である。

アクリル酸エステルとしては、炭素数が1～18のアルキル基を有するものであり、そのアクリル酸エステルのアルキル基が、直鎖状でも分岐があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。具体的には、直鎖状のアルキル基を有するものとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル等が挙げられる。また、分岐があるアルキル基を有するものとしては、アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。さらに、環状のアルキル基を有するものとしては、アクリル酸シクロヘキシル等

が挙げられる。アルキル基の炭素数が18個を超えると、単量体の重合性が低下し、共重合が困難になる場合がある。さらに、カレンダー成形加工時における塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果を阻害して、シートに未ゲル化物を生ずる場合がある。

- 5 メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルとしては、炭素数が2～18のアルキル基を有するものであり、そのメタクリル酸エステルのアルキル基が、直鎖状でも分岐があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。具体的には、直鎖状のアルキル基を有するものとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸
- 10 n-ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル等が挙げられる。また、分岐があるアルキル基を有するものとしては、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。さらに、環状のアルキル基を有するものとしては、メタ
- 15 クリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。アルキル基の炭素数が18個を超える場合には、単量体の重合性が低下し、共重合が困難になるので好ましくない。さらに、カレンダー成形加工時における塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果を阻害

- 15 して、シートに未ゲル化物を生ずる場合がある。
- 共重合体(A)を構成する単量体成分中におけるメタクリル酸メチル成分とアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル成分の割合は、メタクリル酸メチル成分が70～90重量%であり、好ましくは80
- 20 ～90重量%である。アクリル酸エステルあるいはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル成分が30～10重量%であり、好ましくは20～10重量%である。

- 単量体成分中のメタクリル酸メチル成分の割合が90重量%を超える場合には、カレンダー成形加工時に塩化ビニル系樹脂中における共重合体(A)の分散
- 25 性が低下して、未ゲル化物を生ずるおそれがある。また、アクリル酸エステルあるいはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル成分の割合が30重量%を超える場合には、塩化ビニル系樹脂との相溶性が低下し、カレンダー成形加工時に塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果を阻害して、シートに未ゲル化物を生ずるおそれがある。

さらに、これらと共重合可能な他種の単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル；無水マレイン酸等のジカルボン酸無水物等、さらにジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル等の多官能性単量体が挙げられる。本発明においては、これらは目的に応じて単独あるいは2種以上を併用しても良いが、本発明の加工助剤の本来の機能である塩化ビニル系樹脂のゲル化促進を損なわないように、共重合体(A)を構成する単量体成分中におけるこれらの単量体成分の割合は、3重量%以下、より好ましくは2重量%以下の使用量で用いるのが良い。

10 また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)や分子量分布(Mw/Mn)は、カレンダー成形加工用加工助剤としての特性に大きな影響を及ぼすことから、重量平均分子量(Mw)が700,000~2,000,000の範囲、分子量分布(Mw/Mn)が3.0以下であることが好ましい。

15 共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)が700,000未満では、カレンダー成形加工時に、シート上のフローマークは良好となるが、エアマークが発生しやすくなる。また、重量平均分子量(Mw)が2,000,000を超える場合には、カレンダー成形加工時に熔融粘度を上げてしまうため、シート上にフローマークが発生しやすくなる。

20 共重合体(A)の分子量分布(Mw/Mn)が3.0を越える場合には、低分子量成分が多くなり、プレートアウトを生じやすくなるために好ましくない。また、フローマークに対しても悪影響を及ぼすおそれがある。

共重合体(A)を得るための重合方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法等が挙げられるが、乳化重合法の適用が最も好ましい。

25 ここで、乳化重合に用いることのできる乳化剤としては特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、

グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩等のカチオン性界面活性剤を使用することができる。これらの乳化剤は単独、あるいは併用して使用することができる。

- また、使用する乳化剤の種類によって重合系のpHがアルカリ側になるときは、
- 5 メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの加水分解を防止するために適当なpH調整剤を使用することができる。使用するpH調節剤としては、ホウ酸一塩化カリウム－水酸化カリウム、リン酸二水素カリウム－リン酸水素二ナトリウム、ホウ酸一塩化カリウム－炭酸カリウム、クエン酸－クエン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム－ホウ酸、リン酸水素二ナトリウム－クエン酸等を使用することができる。
- 10

また、重合開始剤としては、水溶性開始剤あるいは油溶性開始剤の単独系、もしくはレドックス系のもので良く、水溶性開始剤の例としては通常の過硫酸塩等の無機開始剤を単独で用いるか、あるいは亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできる。

- 15 油溶性開始剤の例としては、レーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の有機過酸化物、アゾ化合物等を単独で用いるか、あるいはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできるが、かかる具体例のみに限定されるものではない。

- 20 また、共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)や分子量分布(Mw/Mn)は、n-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤や重合条件等で任意に調整が可能である。

- 本発明の加工助剤を共重合体(A)とともに構成する、共重合体(B)は少なくとも30重量%以上のメタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除くメタ
- 25 クリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、およびその他の単量体から選ばれる少なくとも一種を構成単位とする単量体からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(Mw)が10,000～500,000の範囲である共重合体であり、カレンダー成形加工においてロール金属面からの離型

性を塩化ビニル系樹脂に対して付与するものである。

- メタクリル酸メチルの使用量は30～55重量%であり、好ましくは40～50重量%である。メタクリル酸メチルの使用量が30重量%未満では塩化ビニル系樹脂のゲル化促進を阻害するおそれがある。さらに、凝固、脱水、乾燥等の後
- 5 工程において二次凝集を生じやすくなり、生産性の面でも問題を生じるおそれがある。また、55重量%を超えると、塩化ビニル系樹脂に対する離型性の付与効果が損なわれる。

- メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルとしては、炭素数が2～18のアルキル基を有するものであり、そのメタクリル酸エステルのアルキル基が、
- 10 直鎖状でも分枝があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。具体的には、直鎖状のアルキル基を有するものとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル等が挙げられる。また、分枝があるアルキル基を有するものとしては、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘ
- 15 キシル等が挙げられる。さらに、環状のアルキル基を有するものとしては、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。

アルキル基の炭素数が18を超えると、重合速度が低下するために重合性が悪く、生産性の面で問題を生ずるおそれがある。

- アクリル酸エステルとしては、炭素数が1～18のアルキル基を有するもので
- 20 あり、そのアクリル酸エステルのアルキル基が、直鎖状でも分枝があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。具体的には、直鎖状のアルキル基を有するものとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル等が挙げられる。また、分枝があるアルキル基を有するものとしては、アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。
- 25 さらに、環状のアルキル基を有するものとしては、アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。

アルキル基の炭素数が18を超えると、重合速度が低下するために重合性が悪く、生産性の面で問題を生ずるおそれがある。

芳香族アルケニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルス

チレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

その他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアニ化ビニル化合物、酢酸ビニル等のビニルエステル、無水マレイン酸等のジカルボン酸無水物が挙げられる。

- 5 これらの単量体の使用量は70～45重量%であり、好ましくは60～50重量%である。これらの単量体の使用量が45重量%未満では塩化ビニル系樹脂に対する離型性の付与効果が損なわれる。また、70重量%を超えると、カレンダー成形加工時に、塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果を阻害するおそれがある。

- 10 さらにジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル等の多官能性単量体を用いることも可能であるが、この場合のこれらの多官能性単量体の使用量は2重量%以下が好ましい。

さらに、本発明において用いられる共重合体(B)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定される重量平均分子量(Mw)は、10,000～500,000であることが好ましい。

- 15 共重合体(B)の重量平均分子量が500,000を超える場合には、カレンダー成形加工時の離型性付与効果が大幅に損なわれてしまう。また、10,000未満の場合にも、カレンダー成形加工時の離型性付与効果が大幅に損なわれてしまう。

- 20 本発明の共重合体(B)を得るための重合方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法等が挙げられるが、乳化重合法が最も好ましい。

- 25 ここで、乳化重合に用いることのできる乳化剤としては特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン酸脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩等のカチオン性界面活性剤を使用することができる。これらの乳化剤は単独、あるいは併用して使用することができる。

また、使用する乳化剤の種類によって重合系のpHがアルカリ側になるときは、

メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの加水分解を防止するために適当なpH調整剤を使用することができる。使用するpH調整剤としては、ホウ酸-塩化カリウム-水酸化カリウム、リン酸二水素カリウム-リン酸水素二ナトリウム、ホウ酸-塩化カリウム-炭酸カリウム、クエン酸-クエン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム-ホウ酸、リン酸水素二ナトリウム-クエン酸等を使用することができる。

また、重合開始剤としては、水溶性開始剤あるいは油溶性開始剤の単独系、もしくはレドックス系のもので良く、水溶性開始剤の例としては通常の過硫酸塩等の無機開始剤を単独で用いるか、あるいは亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできる。

油溶性開始剤の例としては、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の有機過酸化物、アゾ化合物等を単独で用いるか、あるいはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできるが、かかる具体例のみに限定されるものではない。

また、共重合体(B)の重量平均分子量は、*n*-オクチルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤や重合条件等で任意に調整が可能である。

本発明の加工助剤は上述の如き得られる共重合体(A)と共重合体(B)とのブレンド物であり、その配合割合は共重合体(A)100重量部に対して共重合体(B)0.5~100重量部である。共重合体(B)の配合量が0.5重量部未満の場合には、本発明の大きな特徴であるカレンダー成形加工時におけるシートの良いロール離型性が得られないおそれがある。また、共重合体(B)の配合量が100重量部を超える場合には、塩化ビニル系樹脂のゲル化促進が阻害されるおそれがある。また、カレンダー成形加工時にシートにエアマークが発生しやすくなり、さらに二次加工性が低下するおそれがある。

また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した本発明のカレンダー成形加工用加工助剤の重量平均分子量(Mw)や分子量分布(Mw/Mn)は、加工助剤としての特性に大きな影響を及ぼすことから、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定される共重合体(A)と共重合体(B)とのブレ

ンド物の重量平均分子量も700,000~2,000,000、分子量分布についても3.0以下であることが好ましく、先述の配合割合においてもブレンド物の重量平均分子量、分子量分布が上述の範囲内にあることが好ましい。

- 本発明を実施するに際しては共重合体(A)と共重合体(B)のブレンドは各々のラテックスを固形分換算で上述した配合割合にて行う。

- 5 共重合体(A)と共重合体(B)のブレンドラテックスからの回収方法は、例えば、乳化重合法により得る場合には硫酸、塩酸、リン酸等の酸、または塩化アルミニウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、酢酸カルシウム等の塩の電解質により、酸凝固もしくは塩析させて重合体を沈殿せしめた後、さらに濾過、洗浄、乾燥を行い、粉末状にて回収すればよい。

- 10 酸凝固もしくは塩析させる場合の凝析剤については、かかる具体例のみに限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。

また、噴霧乾燥法もしくは凍結乾燥法等の公知の回収方法も使用することができる。

- 15 さらに、共重合体(A)と共重合体(B)の個々の粉末を後でブレンドすることにより、本発明の加工助剤を得る方法もあるが、上記ラテックスブレンドにて得る方法が特に好ましい。

- 本発明の加工助剤は、種々の用途、例えばカレンダー成形加工、(異形)押出成形、射出成形、発泡成形等に使用することができるが、特にカレンダー成形加工に使用するのが好ましい。

- 20 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に用いる塩化ビニル系樹脂については特に制限されるものではなく、例えば塩化ビニルの単独重合体、後塩素化塩化ビニル重合体、部分架橋塩化ビニル重合体あるいは塩化ビニルと共重合し得る他のビニル化合物を30重量%を超えない範囲で含有してなる塩化ビニルと他のビニル化合物の共重合体、およびこれらの混合物などが挙げられる。

- 25 上記塩化ビニル成分と共重合し得る他のビニル化合物は特に限定されるものではないが、具体例としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、

アクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルエステル；エチレン、プロピレン、スチレン等の α -オレフィン；ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のアルキルビニルエーテル；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、あるいはその酸無水物等が挙げられ、これらは1種または2種以上を組み合わせて用いても良い。

5 上を組み合わせて用いても良い。

上記の共重合し得る他のビニル化合物の共重合量が30重量%を超える場合には、塩化ビニル系樹脂本来の特徴を大いに損なうことになるので好ましくない。さらに、これらの塩化ビニル系樹脂は単独でも用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。

- 10 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に用いる塩化ビニル系樹脂については、その平均重合度が300～5,000のものが好ましく、より好ましくは500～3,000のものである。平均重合度が300未満のものは、カレンダー成形加工品に十分な強度が得られなおそれがある。また、平均重合度が5,000を超えると、カレンダー成形加工時に十分に混練させることが難しく、加工性が低下するおそれがある。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に用いる塩化ビニル系樹脂について、その製造方法は特に制限されるものではなく、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等の種々の公知の技術を用いることができる。

- 20 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、上記塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、加工助剤を0.1～20重量部配合したものが好ましく、より好ましくは0.2～10重量部配合したものである。加工助剤の配合割合が0.1重量部より少ない場合には、カレンダー成形加工時にシート上にエアマークが発生し、シートのロール金属面からの離型性も低下するおそれがある。また、配合割合が20重量部を超える場合には、シートのロール金属面からの離型性は改良されるが、
- 25 フロアマークの改良効果が著しく低下するおそれがある。

塩化ビニル系樹脂への加工助剤の配合添加方法は特に制限されるものではなく、通常公知の混練混合方法を用いれば良く、例えば、所定量の塩化ビニル系樹脂と加工助剤をヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、リボンブレンダー、V型ミキサー等で混合したものを、単軸押出機、二軸押出機、加圧ニーダー、または

ミキシングロール等の混練機により本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得ることができる。また、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、粉末状あるいはペレット状のいずれの形態においても使用できる。

- 5 塩化ビニル系樹脂および加工助剤を配合して本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得る場合には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、その目的に応じて、公知の熱安定剤、滑剤、加工助剤、耐衝撃性改質剤、可塑剤、耐熱向上剤、充填剤、発泡剤、顔料、紫外線安定剤、防曇剤、抗菌剤、帯電防止剤、界面活性剤、難燃剤等の各種添加剤を併せて使用することができる。

- 10 熱安定剤としては、例えば三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、ケイ酸鉛等の鉛系安定剤；カリウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、鉛等の金属と2エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、ベヘニン酸等の脂肪酸から誘導される金属石鹸系安定剤；アルキル基、エステル基と脂肪酸塩、マレイン酸塩、含硫化物から
- 15 誘導される有機錫系安定剤；Ba-Zn系、Ca-Zn系、Ba-Ca系、Ca-Mg-Sn系、Ca-Zn-Sn系、Pb-Sn系、Pb-Ba-Ca系等の複合金属石鹸系安定剤；バリウム、亜鉛等の金属と2エチルヘキサン酸、イソデカン酸、トリアルキル酢酸等の分岐脂肪酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸、ナフテン酸等の脂肪環族酸、石炭酸、安息香酸、サリチル酸、それらの置換誘導体等の芳香族酸と言った、通常二種以上の有機酸から誘導される金属塩系安定剤；これらの安定剤を石油系炭化水素、アルコール、グリセリン誘導体等の有機溶剤に溶解し、さらに亜リン酸エステル、エポキシ化合物、発色防止剤、透明性改良剤、光安定剤、酸化防止剤、滑剤等の安定化助剤を配合してなる金属塩液状安定剤等と言った金属系安定剤；
- 20 エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化植物油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステル等のエポキシ化合物；リンがアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシル基等で置換され、かつプロピレングリコール等の2価アルコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA等の芳香族化合物を有する有機亜リン酸エステル等と言った非金属系安定剤が挙げられ、これらは1種あるいは2種以上組み合わせて用いることが
- 25

できる。

滑剤としては、例えば流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、低分子量ポリエチレン等の純炭化水素系；ハロゲン化炭化水素系；高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系；脂肪酸アミド、ビス脂肪酸アミド

- 5 等の脂肪酸アミド系；脂肪酸の低級アルコールエステル、グリセリド等の脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル（エステルワックス）等のエステル系；金属石鹸、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、脂肪酸とポリグリコール、ポリグリセロールの部分エ
- 10 テル等を挙げることができる。

- さらに、可塑剤としては、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジノルマルオクチルフタレート、2-エチルヘキシルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジ
- 15 イソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、オクチルデシルフタレート、ブチルオクチルフタレート、オクチルベンジルフタレート、ノルマルヘキシルノルマルデシルフタレート、ノルマルオクチルノルマルデシルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；ト
- 20 リクレジルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ノルマルオクチル-ノルマルデシルアジペート、ノルマルヘプチル-ノルマルノニルアジペート、ジイソオクチルアジペート、ジ
- 25 イソノルマルオクチルアジペート、ジノルマルオクチルアジペート、ジデシルアジペート等のアジピン酸エステル系可塑剤；ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジイソオクチルセバケート、ブチルベンジルセバケート等のセバチン酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジヘキシルアゼレート、ジイソオクチルアゼレート等のアゼライン酸エステル系可塑

- 剤；クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル等のクエン酸エステル系可塑剤；メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のグリコール酸エステル系可塑剤；トリブチルトリメリテート、トリ-ノルマルヘキシルトリメリテート、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート、トリ-ノルマルオクチルトリメリテート、トリ-イソクチルトリメリテート、トリ-イソデシルトリメリテート等のトリメリット酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルイソフタレート、ジ-2-エチルヘキシルテレフタレート等のフタル酸異性体エステル系可塑剤；メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート等のリシノール酸エステル系可塑剤；ポリプロピレンアジベート、ポリプロピレンセバケートおよびこれらの変型ポリエステル等のポリエステル系可塑剤；エポキシ化大豆油、エポキシブチルステアレート、エポキシ（2-エチルヘキシル）ステアレート、エポキシ化あまに油、2-エチルヘキシルエポキシトールレート等のエポキシ系可塑剤などが挙げられ、これらは必要に応じて1種あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

- 耐衝撃改質剤としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン系共重合体ゴム、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン系共重合体、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン系グラフト共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン系共重合体ゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン系グラフト共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体ゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）、シリコン含有アクリル系ゴム、シリコン/アクリル複合ゴム系グラフト共重合体、シリコン系ゴム等を挙げることができる。

エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）のジエンとしては、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、プロペニルノルボルネン等が使用される。これらの耐衝撃

改質剤は1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

充填剤としては、例えば重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、クレー、マイカ、タルク、ウォラストナイト、ゼオライト、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、カーボンブラック、グラファイト、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維等の無機質のもののほか、ポリアミド等の有機繊維も使用でき、これらは1種または2種以上の組み合わせで用いることができる。

- 5 鉛、酸化マグネシウム、カーボンブラック、グラファイト、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維等の無機質のもののほか、ポリアミド等の有機繊維も使用でき、これらは1種または2種以上の組み合わせで用いることができる。
- 10 その他、塩素化パラフィン、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、ハロゲン化合物等の難燃剤、流動性改良剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、防曇剤、抗菌剤等も、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じて任意に配合することができる。

以上、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物と併せて配合可能なものについて説明したが、本発明はかかる具体例にのみ限定されるものではない。

- 15 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、通常公知の成形加工方法、例えば、カレンダー成形加工、押出成形加工、射出成形加工等に適用して各種成形品を得ることができるが、カレンダー成形加工において本発明の効果が大きい。

- 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。なお、各実施例、比較例の説明中に「部」、「%」
20 とあるものは、それぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

本発明の加工助剤およびそれを用いた塩化ビニル系樹脂組成物の顕著な効果を示すため、ロール離型性、フローマーク、エアマーク、ゲル化特性、未ゲル化物の評価試験を実施した。

(実施例1)

- 25 攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水230部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部、過硫酸カリウム0.15部、メタクリル酸メチル85部、アクリル酸n-ブチル15部およびn-オクチルメルカプタン0.0175部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下に反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌して、重合反

応を終了、冷却して共重合体 (A) のラテックスを得た。得られたラテックスの一部を塩化アルミニウム水溶液に加えて塩析凝固したのち、洗浄、乾燥して共重合体 (A) の重合物を得た。得られた共重合体 (A) の重合物 0.05 g を 10 ml のクロロホルムに溶解させ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (島津製作所 (株) 社製 LC-10A システム) において、カラム (昭和電工 (株) 社製 K-806L) を用いて測定した重量平均分子量 (M_w) は 1,100,000 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.0 であった。

5 攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素置換したのち、イオン交換水 260 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1.5 部、過硫酸カリウム 0.2 部、メタクリル酸メチル 30 部、*n*-オクチルメルカプタン 0.03 部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を 65℃ に昇温して 2 時間加熱攪拌した。続いて、メタクリル酸 *n*-ブチル 20 部とアクリル酸 *n*-ブチル 30 部および *n*-オクチルメルカプタン 0.5 部の混合物を 1 時間にわたって添加し、添加終了後、さらに 2 時間攪拌した。しかる後、この反応系
15 にメタクリル酸メチル 20 部および *n*-オクチルメルカプタン 0.05 部の混合物を 30 分間掛けて添加し、さらに 2 時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体 (B) のラテックスを得た。

得られたラテックスの一部を塩化アルミニウム水溶液に加えて塩析凝固したのち、洗浄、乾燥して共重合体 (B) の重合物を得た。得られた共重合体 (B) の
20 重量平均分子量 (M_w) は 220,000 であった。

次に、固形分として 100 部の共重合体 (A) のラテックスを攪拌機付きの反応容器に入れて攪拌しておく。そこへ、固形分として 10 部の共重合体 (B) のラテックスを 10 秒間で添加したのち、20 分間攪拌を行った。得られたラテックス混合物を塩化アルミニウム水溶液に加え、塩析凝固したのち、洗浄、脱水し、
25 乾燥を行い、粉末状の共重合体混合物を得た。共重合体混合物の重量平均分子量 (M_w) は 1,040,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.4 であった。

この共重合体混合物を以下の評価試験に供した。

(1) ロール離型性評価：6 インチロール (関西ロール (株) 社製) を用いて混練温度 200℃、ロール間隔 0.25 mm、試料 100 g で混練し、シートが

剥がれ難くなるまでの時間を測定した。この時間が長いほど、シートのロール金属面からの離型性が優れるとした。

ロール離型性評価に用いた樹脂組成物は、以下に示す配合を用いた。

平均重合度 800 の塩化ビニル単独重合体（信越化学工業（株）社製 TK-800、） 100 部に、ジブチル錫メルカプチド（勝田化工（株）社製 T-17MJ） 1.7 部、多価アルコール脂肪酸エステル（ヘンケルジャパン（株）社製 Loxiol G-16） 1.0 部、メタブレン C-201A（三菱レイヨン（株）社製） 6.0 部および実施例または比較例で得られた共重合体混合物を配合し、ヘンシェルミキサーを用いて内温 120℃ になるまで混合し、その後室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

（2）フローマーク評価：6 インチロール（関西ロール（株）社製）を用いて混練温度 200℃、ロール間隔 0.25 mm、試料 100 g で 3 分間混練して厚さ 0.5 mm のシートを作製し、シート上のフローマーク量を目視により判定を行い、良好な順番に ○、△、× で評価した。ここで、○ はフローマークがほとんどない、△ はフローマークが目立って実用的に問題になるおそれがある、× はフローマークが多く発生して非常に目立つために実用的でないものである。

この評価は、ロール離型性評価に用いたのと同じ塩化ビニル系樹脂組成物を用いて行った。

（3）エアマーク評価：6 インチロール（関西ロール（株）社製）を用いて混練温度 200℃、ロール間隔 0.25 mm、試料 100 g で 3 分間混練して厚さ 2 mm のシートを作製し、シート上のエアマークの大きさと量を目視による判定を行い、良好な順番に ○、△、× で評価した。ここで、○ はエアマークがほとんどない、△ はエアマークが目立って実用的に問題になるおそれがある、× はエアマークが多く発生して目立つために実用的でないものである。

この評価は、ロール離型性評価に用いたのと同じ塩化ビニル系樹脂組成物を用いて行った。

（4）ゲル化特性評価：ラボプラストミル（東洋精機（株）社製）を用いて温度 160℃、回転数 30 rpm、充填量 53 g で混練した時の最大トルクおよび最大トルクに至るまでの時間（ゲル化時間）を測定した。このゲル化時間が短い

ほど、ゲル化が早いとした。

ゲル化特性評価に用いた樹脂組成物は、以下に示す配合を用いた。

- 平均重合度 800 の塩化ビニル単独重合体（信越化学工業（株）社製 TK-800、）100 部に、ジブチル錫メルカプチド（勝田化工（株）社製、T-17 MJ）1.1 部、多価アルコール脂肪酸エステル（ヘンケルジャパン（株）社製、Loxio IG-16）0.8 部、高分子エステル（ヘンケルジャパン（株）社製、Loxio IG-70S）0.15 部、メタブレン C-201A（三菱レイヨン（株）社製）6.0 部および実施例または比較例で得られた共重合体混合物を配合し、ヘンシェルミキサーを用いて内温 120℃になるまで混合し、その後
- 10 室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

- （5）未ゲル化物：T-ダイを取り付けた 20mm 単軸押出機を用いて、スクリー回転数 40 rpm、シリンダー温度 180℃で厚さ 0.1mm のフィルムを押し出し、フィルム表面の一定面積中の未ゲル化物の個数を目視で判定し、良好な順番に、○、△、×で評価した。ここで、○は非常に良好、△は未ゲル化物
- 15 が目立って実用的に問題があるおそれがある、×は非常に未ゲル化物が多く実用的でないものである。

未ゲル化物評価に用いた樹脂組成物は、以下に示す配合を用いた。

- 平均重合度 700 の塩化ビニル単独重合体（信越化学工業（株）社製 TK-700）に、ジブチル錫メルカプチド（勝田化工（株）社製、T-17 MJ）2.0 部、多価アルコール脂肪酸エステル（ヘンケルジャパン（株）社製、Loxio IG-16）0.9 部、高分子エステル（ヘンケルジャパン（株）社製、Loxio IG-72）0.6 部、メタブレン C-201A（三菱レイヨン（株）社製）5.0 部および実施例または比較例で得られた共重合体混合物を配合し、ヘンシェルミキサーを用いて内温 120℃になるまで混合し、その後室温まで冷却
- 25 して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

（実施例 2）

攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素置換したのち、イオン交換水 150 部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1.0 部と過硫酸カリウム 0.15 部、メタクリル酸メチル 80 部、アクリル酸 n-ブチル 4 部および n-オクチ

ルメルカプタン 0.018 部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を 65℃ に昇温して 2.5 時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル 10 部、アクリル酸 *n*-ブチル 6 部の混合物を 5 分間で添加し、添加終了後、さらに 3 時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体 (A) のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例 1 と同様にして共重合体 (A) の乾燥品を得た。

得られた共重合体 (A) の重量平均分子量は 1,120,000、分子量分布は 2.3 であった。

攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素置換したのち、イオン交換水 150 部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1.5 部と過硫酸カリウム 0.2 部、メタクリル酸メチル 30 部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を 65℃ に昇温し、3 時間加熱攪拌した。続いて、スチレン 33 部、アクリル酸 *n*-ブチル 22 部および *n*-オクチルメルカプタン 0.5 部の混合物を 90 分にわたって添加し、添加終了後、さらに 2 時間加熱攪拌した。しかる後、この反応系にメタクリル酸メチル 15 部を 30 分間で添加し、添加終了後、さらに 1.5 時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了し、冷却して共重合体 (B) のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例 1 と同様にして共重合体 (B) の乾燥品を得た。

得られた共重合体 (B) の重量平均分子量 (Mw) は 400,000 であった。

実施例 1 と同様にして、共重合体 (A) と共重合体 (B) のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例 1 と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量 (Mw) は 1,100,000、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.8 であった。

(実施例 3)

攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水 150 部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1.5 部と、過硫酸カリウム 0.2 部、メタクリル酸メチル 70 部、アクリル酸 *n*-ブチル 4 部および *n*-オクチルメルカプタン 0.025 部の混合物を仕込み、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を 65℃ に昇温して 2.5 時間加熱攪拌したのち、反応容器中

にメタクリル酸メチル8部、アクリル酸n-ブチル8部およびn-オクチルメルカプタン0.5部の混合物を15分間にわたって添加し、添加終了後、さらに1.5時間加熱撹拌した。続いて、メタクリル酸メチル10部を10分間にわたって添加し、添加終了後、2時間加熱撹拌して、重合反応を終了、冷却して共重合体

5 (A) のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(A)の乾燥品を得た。

得られた共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は730,000、分子量分布は2.7であった。

撹拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素置換したのち、イオン交換水1

10 50部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部と過硫酸カリウム0.3部、メタクリル酸メチル10部、n-オクチルメルカプタン0.1部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、撹拌下で反応容器を65℃に昇温し、1.5時間加熱撹拌した。続いて、スチレン36部、アクリル酸n-ブチル24部およびn-オクチルメルカプタン1.0部の混合物を90分にわたって添

15 加し、添加終了後、さらに2時間加熱撹拌した。しかる後、この反応系にメタクリル酸メチル30部、n-オクチルメルカプタン0.1部を45分間で添加し、添加終了後、さらに2時間加熱撹拌したのち、重合反応を終了し、冷却して共重合体(B)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(B)の乾燥品を得た。

20 得られた共重合体(B)の重量平均分子量(Mw)は70,000であった。

実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は700,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.9であった。

25 (実施例4)

撹拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部と過硫酸カリウム0.15部、メタクリル酸メチル40部、アクリル酸n-ブチル6部およびn-オクチルメルカプタン0.0035部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換

したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル40部、アクリル酸n-ブチル14部の混合物を60分間で添加し、添加終了後、さらに3時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体(A)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部

5 につき実施例1と同様にして共重合体(A)の乾燥品を得た。

得られた共重合体(A)の重量平均分子量は1,600,000、分子量分布は2.8であった。

攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.2部と過硫酸カリウム0.15部、スチレン40部、アクリル酸n-ブチル30部およびn-オクチルメルカプタン0.9部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル30部、n-オクチルメルカプタン0.03部の混合物を35分間で添加し、添加終了後、さらに3時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体(B)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につ

10

15 につき実施例1と同様にして共重合体(B)の乾燥品を得た。

得られた共重合体(B)の重量平均分子量は90,000であった。

実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は1,480,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.8であった。

20

(実施例5)

攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水230部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部、過硫酸カリウム0.15部、メタクリル酸メチル80部、アクリル酸n-ブチル18部、スチレン2部およびn-オクチルメルカプタン0.0185部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下に反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌して、重合反応を終了、冷却して共重合体(A)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(A)の乾燥品を

25

得た。

得られた共重合体 (A) の重量平均分子量 (M_w) は 900,000 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.1 であった。

5 攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素置換したのち、イオン交換水 260 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1.5 部、過硫酸カリウム 0.2 部、メタクリル酸メチル 30 部、*n*-オクチルメルカプタン 0.03 部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を 65℃ に昇温して 2 時間加熱攪拌した。続いて、スチレン 20 部とアクリル酸 *n*-ブチル 30 部および *n*-オクチルメルカプタン 0.5 部の混合物を 1 時間にわたって添加し、添加終了後、さらに 2 時間攪拌した。しかる後、この反応系にメタクリル酸メチル 20 部および *n*-オクチルメルカプタン 0.05 部の混合物を 30 分間掛けて添加し、さらに 2 時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体 (B) のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例 1 と同様にして共重合体 (B) の乾燥品を得た。

15 得られた共重合体 (B) の重量平均分子量 (M_w) は 190,000 であった。

実施例 1 と同様にして、共重合体 (A) と共重合体 (B) のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例 1 と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量 (M_w) は 830,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.8 であった。

20 (比較例 1)

共重合体混合物を塩化ビニル系樹脂組成物に添加することなく、成形評価を行った。

(比較例 2)

25 共重合体 (A) は実施例 1 における *n*-オクチルメルカプタンを使用しない以外は、実施例 1 と同様にラテックスを作製した。以下、得られたラテックスの一部につき実施例 1 と同様にして共重合体 (A) の乾燥品を得た。

得られた共重合体 (A) の重量平均分子量は 3,000,000、分子量分布は 3.7 であった。

共重合体 (B) は実施例 1 と同様にラテックスを作製した。

実施例 1 と同様に、共重合体 (A) と共重合体 (B) のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例 1 と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量 (M_w) は 2, 910, 000、分子量分布 (M_w/M_n) は 3.4 であった。

5 (比較例 3)

攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水 150 部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1.5 部と、過硫酸カリウム 0.2 部、メタクリル酸メチル 85 部、 n -オクチルメルカプタン 0.025 部の混合物を仕込み、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を 65℃ に昇温して 3 時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル 2.5 部、アクリル酸 n -ブチル 2.5 部および n -オクチルメルカプタン 0.5 部の混合物を 15 分間にわたって添加し、添加終了後、さらに 1.5 時間加熱攪拌した。続いて、メタクリル酸メチル 10 部を 10 分間にわたって添加し、添加終了後、2 時間加熱攪拌して、重合反応を終了、冷却して共重合体 (A) のラテックスを得た。

15 以下、得られたラテックスの一部につき実施例 1 と同様に、共重合体 (A) の乾燥品を得た。

得られた共重合体 (A) の重量平均分子量 (M_w) は 790, 000、分子量分布は 2.7 であった。

共重合体 (B) は実施例 1 と同様にラテックスを作製した。

20 実施例 1 と同様に、共重合体 (A) と共重合体 (B) のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例 1 と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量 (M_w) は 760, 000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.9 であった。

(比較例 4)

25 攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水 150 部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1.5 部と、過硫酸カリウム 0.2 部、メタクリル酸メチル 50 部、アクリル酸 n -ブチル 30 部、 n -オクチルメルカプタン 0.009 部の混合物を仕込み、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を 65℃ に昇温して 3 時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタ

クリル酸メチル 20 部、*n*-オクチルメルカプタン 0.06 部の混合物を 30 分間にわたって添加し、添加終了後、2 時間加熱攪拌して、重合反応を終了、冷却して共重合体 (A) のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例 1 と同様にして共重合体 (A) の乾燥品を得た。

- 5 得られた共重合体 (A) の重量平均分子量 (M_w) は 270,000、分子量分布は 2.6 であった。

共重合体 (B) は実施例 1 と同様にラテックスを作製した。

- 実施例 1 と同様にして、共重合体 (A) と共重合体 (B) のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例 1 と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量 (M_w) は 220,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.8 であった。
- 10

(比較例 5)

- 実施例 1 における共重合体 (A) のメタクリル酸メチルを 80 部、アクリル酸 *n*-ブチルを 20 部とした以外は、実施例 1 と同様にラテックスを作製した。以下、得られたラテックスの一部につき実施例 1 と同様にして共重合体 (A) の乾燥品を得た。
- 15

得られた共重合体 (A) の重量平均分子量は 1,060,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.3 であった。

- 実施例 2 における共重合体 (B) の *n*-オクチルメルカプタンを 0.05 部とした以外は、実施例 2 と同様にラテックスを作製した。以下、得られたラテックスの一部につき実施例 1 と同様にして共重合体 (B) の乾燥品を得た。
- 20

得られた共重合体 (B) の重量平均分子量 (M_w) は 810,000 であった。

- 実施例 1 と同様にして、共重合体 (A) と共重合体 (B) のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例 1 と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量 (M_w) は 220,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.5 であった。
- 25

(比較例 6)

実施例 1 と同様にして、共重合体 (A) および共重合体 (B) のラテックスを作製した。

固形分として200部の共重合体(B)をラテックスブレンドに用いた以外は、実施例1と同様にして共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は740,000、分子量分布(Mw/Mn)は3.8であった。

(比較例7)

実施例1と同様にして、共重合体(A)のラテックスを作製した。
共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドは行わなかった。

10 (比較例8)

実施例1と同様にして、共重合体(A)のラテックスを作製した。

攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部と過硫酸カリウム0.15部、スチレン20部、アクリル酸n-ブチル60部およびn-オクチルメルカプタン0.09部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル20部を30分間で添加し、添加終了後、さらに3時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体(B)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(B)の乾燥品を得た。

20 得られた共重合体(B)の重量平均分子量は230,000であった。

実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は1,060,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.4であった。

25 (比較例9)

攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部と過硫酸カリウム0.15部、メタクリル酸メチル40部、アクリル酸n-ブチル6部およびn-オク

チルメルカプタン 0.0035 部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を 65℃ に昇温して 2 時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル 40 部、アクリル酸 n-ブチル 14 部の混合物を 30 分間にわたって添加し、添加終了後、さらに 3 時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体 (A) のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例 1 と同様にして共重合体 (A) の乾燥品を得た。

得られた共重合体 (A) の重量平均分子量は 1,750,000、分子量分布は 3.6 であった。

実施例 1 と同様にして、共重合体 (B) のラテックスを作製した。

- 10 実施例 1 と同様にして、共重合体 (A) と共重合体 (B) のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例 1 と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量 (Mw) は 1,720,000、分子量分布 (Mw/Mn) は 3.4 であった。

(比較例 10)

- 15 実施例 1 と同様にして、共重合体 (A) と共重合体 (B) のラテックスを作製し、実施例 1 と同様にしてラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例 1 と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。

得られた共重合体混合物を 0.1 部、塩化ビル系樹脂組成物に添加配合した。

(比較例 11)

- 20 実施例 1 と同様にして、共重合体 (A) と共重合体 (B) のラテックスを作製し、実施例 1 と同様にしてラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例 1 と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。

得られた共重合体混合物を 30 部、塩化ビル系樹脂組成物に添加配合した。

第1表

	共重合体混合物組成		塩化ビニル系 樹脂組成物中の 共重合体混合物 添加量 (部)	ロール離型性 (分)	フローマーク	エアマーク	ゲル化時間 (分)	未ゲル化物
	共重合体 (A) (部)	共重合体 (B) (部)						
実施例 1	100	10	3	15.5	○	○	1.3	○
実施例 2	100	10	3	14.0	○	○	1.3	○
実施例 3	100	10	3	14.5	○	○	1.2	○
実施例 4	100	10	3	14.0	○	○	1.0	○
実施例 5	100	10	3	15.0	○	○	1.0	○
比較例 1	—	—	—	2.5	○	×	2.5	×
比較例 2	100	10	3	14.5	×	○	1.2	○
比較例 3	100	10	3	13.0	○	○	1.7	×
比較例 4	100	10	3	14.0	○	×	1.4	△
比較例 5	100	10	3	9.5	△	○	1.3	○
比較例 6	100	200	3	30.0以上	○	×	8.5	×
比較例 7	100	—	3	3.5	○	○	1.3	○
比較例 8	100	10	3	12.5	○	×	5.2	△
比較例 9	100	10	3	13.5	×	○	1.5	○
比較例 10	100	10	0.1	3.0	○	○	2.0	×
比較例 11	100	10	30	21.0	×	○	0.5	○

- 本発明の塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびそれを用いた塩化ビニル系樹脂組成物は、上述した如く、塩化ビニル系樹脂の加工性を向上させ、またカレンダー成形したシートまたはフィルム、あるいは押出成形したシートまたはフィルムに発生するフローマークを解消させるとともにプレートアウトが少なく、かつカレンダー成形した場合のシートの離型性に優れた効果を発揮し、その工業的価値は極めて大である。
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25

請求の範囲

1. メタクリル酸メチル70～90重量%と、アクリル酸エステルまたはメ
タクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル30～10重量%とこれらと共重
5 合可能な他種の単量体とからなる単量体混合物を共重合させることによって得ら
れた、ゲルパミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量
(Mw)が700,000～2,000,000の範囲であり、分子量分布(Mw/Mn)
が3.0以下である共重合体(A)と、

10 少なくとも30重量%以上のメタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除
くメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、およ
びその他の単量体から選ばれる少なくとも一種を構成単位とする単量体からなる
単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミエーションクロマ
トグラフィーにより測定した重量平均分子量(Mw)が10,000～500,000
の範囲である共重合体(B)

15 とからなる加工助剤。

2. 塩化ビニル系樹脂100重量部と、請求項1に記載の加工助剤0.1～
20重量部とからなる塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 請求項1に記載の加工助剤がカレンダー成形加工用であることを特徴とす
る加工助剤。

20 4. 請求項2に記載の塩化ビニル系樹脂組成物がカレンダー成形加工用である
ことを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物。

5. 請求項2に記載の塩化ビニル系樹脂組成物からカレンダー成形加工によっ
て成形品を製造する方法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L33/12, C08L27/06, B29C43/24//B29K27:06, B29L7:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L33/00-14, C08L27/00-24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-140395, A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 08 June, 1993 (08.06.93), Claims (Family: none)	1-5
A	US, 4277573, A (Kureha Kagaku Kogyo Kabusiki Kaishi), 07 July, 1981 (07.07.81), Claims & JP, 55-54340, A	1-5
A	US, 4206292, A (Kureha Kagaku Kogyo Kabusiki Kaisha), 03 June, 1980 (03.06.80), Claims & JP, 55-52336, A	1-5
A	US, 5093420, A (Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabusiki Kaisha), 03 March, 1992 (03.03.92), Claims & JP, 2-269755, A	1-5
A	US, 5055529, A (Mitsubishi Rayon Company), 08 October, 1991 (08.10.91), Claims	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2000 (07.06.00)Date of mailing of the international search report
20 June, 2000 (20.06.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03185

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	& JP, 1-247409, A EP, 0132317, A1 (Rohm and Haas Company), 30 January, 1985 (30.01.85), Claims & JP, 60-35044, A	1-5
PA	JP, 5-140395, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C08L33/12, C08L27/06, B29C43/24//B29K27:06, B29L7:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C08L33/00-14, C08L27/00-24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 5-140395, A (三菱樹脂株式会社) 8. 6月. 1993 (08. 06. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	US, 4277573, A (Kureha Kagaku Kogyo Kabusiki Kai shi) 7. Jul. 1981 (07. 07. 81), 特許請求の範囲 & JP, 55- 54340, A	1-5
A	US, 4206292, A (Kureha Kagaku Kogyo Kabusiki Kai sha) 3. Jun. 1980 (03. 06. 80), 特許請求の範囲	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 00

国際調査報告の発送日

20.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺坂 真貴子

4J

9457

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& JP, 55- 52336, A	
A	US, 5093420, A (Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabusik i Kaisha) 3. Mar. 1992 (03. 03. 92), 特許請求の 範囲 & JP, 2-269755, A	1-5
A	US, 5055529, A (Mitsubishi Rayon Company) 8. Oc t. 1991 (08. 10. 91), 特許請求の範囲 & JP, 1-247409, A	1-5
A	EP, 0132317, A1 (Rohm and Haas Company) 30. 01. 85 (30. 01. 85), 特許請求の範囲 & JP, 6 0- 35044, A	1-5
PA	JP, 5-140395, A (三菱レイヨン株式会社) 24. 8月. 1999 (24. 08. 99), 特許請求の範囲 (ファミ リーなし)	1-5

(54) HALOGEN-CONTAINING RESIN COMPOSITION

- (11) 5-140393 (A) (43) 8.6.1993 JP
 (21) Appl. No. 3-305112 (22) 20.11.1991
 (71) ASAHI DENKA KOGYO K.K. (72) KOJI TSURIGA(4)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L27/00, C08K3/24, C08K5/09

PURPOSE: To obtain the subject composition good in thermal stability, colorability, transparency and weather resistance by blending a halogen-containing resin with a perbasic carboxylate/carbonate complex of an alkaline earth metal and a specific compound containing Mg, Zn or Al.

CONSTITUTION: The objective halogen-containing resin composition is obtained by blending 100 pts.wt. halogen-containing resin (e.g. a polyvinyl chloride-based resin) with (A) 0.05-10 pts.wt. at least one of a perbasic carboxylate/carbonate complex (e.g. perbasic barium oleate-carbonate complex) prepared by adding a mixture solution of a carboxylic acid such as oleic acid with an alkylbenzene-based solvent such as nonylphenol to barium hydroxide anhydride, etc., blowing gaseous carbon dioxide and thermally reacting the resultant mixture at 150°C and (B) 0.001-5 pts.wt. at least one of a compound expressed by the formula $[0 \leq (x_2)/(x_1) < 10, (x_1 + x_2) < 20; 0 \leq (y) < 2; (m) \text{ is } 0 \text{ or an optional integer}]$. This composition is remarkably improved in thermal stability, colorability and transparency.

(54) VINYL CHLORIDE-BASED RESIN COMPOSITION

- (11) 5-140395 (A) (43) 8.6.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-305941 (22) 21.11.1991
 (71) MITSUBISHI PLASTICS IND LTD (72) MIKITO ISHII(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L27/06//C08L27/06, C08L33/12

PURPOSE: To obtain the subject composition good in calender sheet production rate, transparency and fluctuation in thickness by adding respective copolymers of methyl methacrylate and butyl acrylate and butyl methacrylate each having a specific molecular weight to a vinyl chloride-based resin.

CONSTITUTION: The objective vinyl chloride-based resin composition is obtained by adding 0.5-1.5 pts.wt. copolymer, composed of 82-90wt.% methyl methacrylate and 8-10wt.% butyl acrylate and having 1600000-2000000 molecular weight, 0.5-1.5 pts.wt. copolymer, composed of 55-61wt.% methyl methacrylate and 45-39wt.% butyl methacrylate and having 100000-500000 molecular weight and 0.1-0.7 pt.wt. copolymer, composed of 54-60wt.% methyl methacrylate, 16-30wt.% butyl acrylate and 30-20wt.% butyl methacrylate and having 250000-650000 molecular weight to 100 pts.wt. vinyl chloride-based resin. The resin composition does not disturb balance among air inclusion, flow mark, transparency, fluctuation in thickness, etc., in spite of improvement in calender sheet production rate.

(54) PLASTICIZER COMPOSITION

- (11) 5-140396 (A) (43) 8.6.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-308018 (22) 22.11.1991
 (71) ASAHI DENKA KOGYO K.K. (72) ARIYASU KURITA(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L27/06, C08K5/13, C08K5/17, C08K5/524//C08L67/02

PURPOSE: To obtain the subject composition, good in working environment without emitting irritant smell in processing at high temperatures and useful for vinyl chloride resin, etc., by adding a phenolic compound, an organophosphite compound and a hindered amine compound, etc., to a polyester-based plasticizer.

CONSTITUTION: The objective plasticizer composition is obtained by condensing a polybasic acid component such as adipic acid, sebacic acid or phthalic acid with a polyhydric alcohol component such as 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol or propylene glycol, as necessary, using a monohydric alcohol such as n-decyl alcohol and/or a monobasic acid such as coconut fatty acid as a terminating component, preparing a polyester-based plasticizer having 600-5000 number-average molecular weight and ≤ 1 acid value, and blending 100 pts.wt. resultant plasticizer with 0.01-5 pts.wt. phenolic compound such as 4,4'-butylidenebis(6-tertiary butyl-m-cresol), organophosphite compound such as trisnonylphenyl phosphite and hindered amine compound, etc.



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BRC00P098A	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/03185	International filing date (day/month/year) 18 May 2000 (18.05.00)	Priority date (day/month/year) 19 May 1999 (19.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 33/12		
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD.		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 19 October 2000 (19.10.00)	Date of completion of this report 02 July 2001 (02.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03185

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03185

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-5	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-5	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

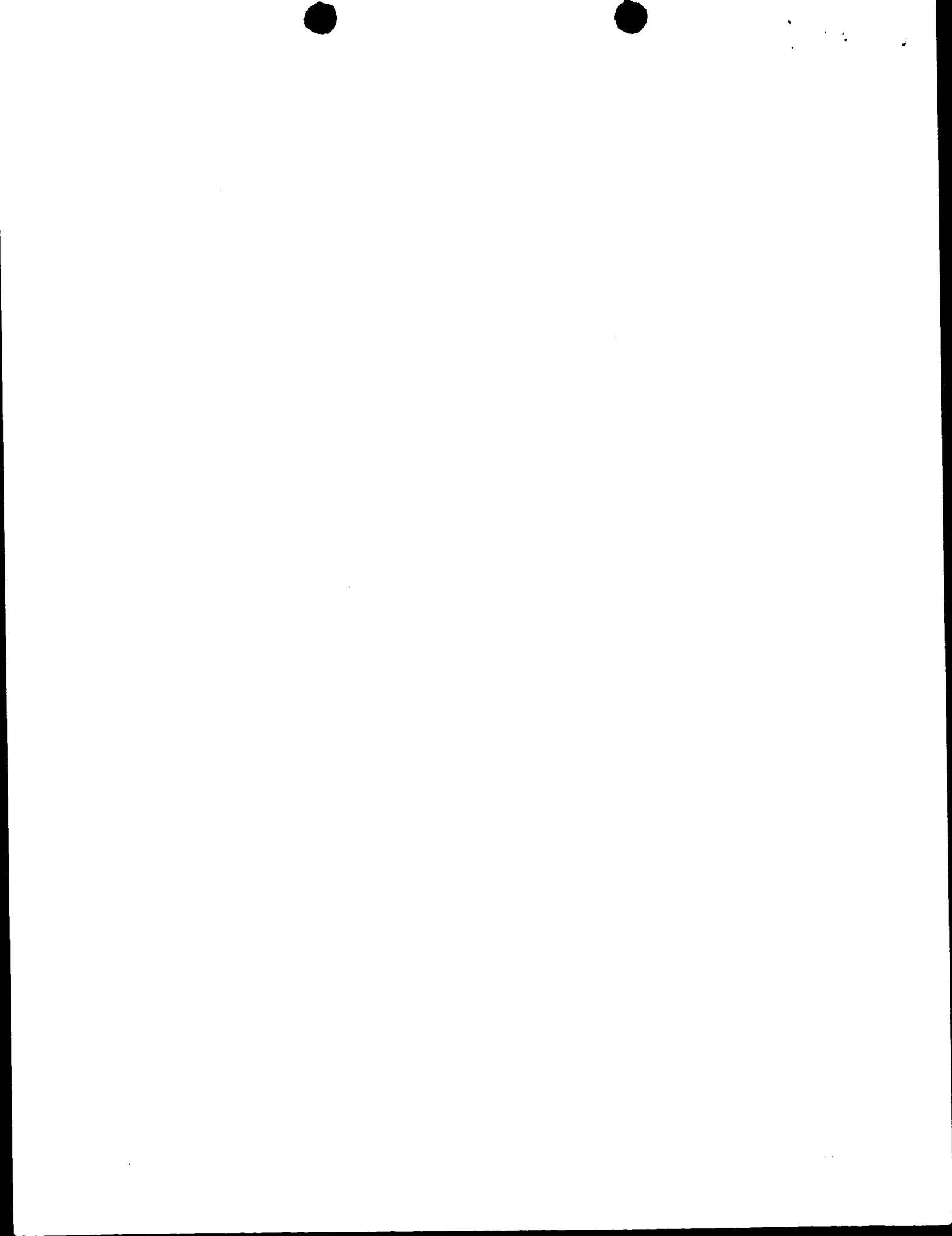
Document 1 (JP, 5-140395, A, Claims; Par. Nos. 8-10, and 13) cited in the international search report describes the inventions set forth in Claims 1-5, and therefore these claims do not appear to be novel.

This examination finds that in the stipulation for the molecular weight distribution (Mw/Mn) of Constituent (A) of Claim 1, the numerical range of 3.0 or less is a range that is achieved by conventional polymerization conditions (the ratio of initiator, chain transfer agent and the like added) of (meth)acrylates (if necessary, see documents 2-4 below concerning this matter). This examination finds that in producing the resin described in document 1, Par. No. 8, this stipulation for the molecular weight distribution is naturally achieved in the Example in Par. No. 13. In addition, the resin of Par. No. 8 corresponds to Constituent (A) of Claim 1 because the ratios of starting materials in the mixes therein overlap. In addition both constituents described in Par. Nos. 9 and 10 of document 1 correspond to Constituent (B) of this application. The ratios of starting materials and constituents therein also overlap with the stipulation of Claim 1. Document 1 also describes a processing method in which vinyl chloride is included in the mix. Therefore, document 1 describes the subject matter of Claims 1-5.

Document 2: JP, 54-68890, A, Claims and page 3, upper right column, lines 6 to 9

Document 3: JP, 54-112987, A, Claims and page 3, lower left column, lines 7 to 12

Document 4: JP, 54-149788, A, Claims and page 3, lower left column, lines 5 to 8



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03185

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Although Comparative Examples 6 and 10 in the Specification of this application satisfy all the conditions of the Claims, they do not produce the specified effect, and it is unclear which matters the descriptions of these Comparative Examples are supposed to support. (Judging from Comparative Example 6, the ratio of (A) and (B) in the mix is within the specified range, and judging from Comparative Example 10, when processing additives are added to the vinyl chloride resin composition, their ratios have a narrower range than the ratios stipulated in Claim 2. but if these are necessary requirements for the inventions in this application, it seems that these conditions should be described in the Claims.)

PCT COOPERATION TREATY

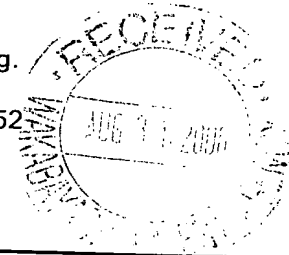
PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 22 August 2000 (22.08.00)	IMPORTANT NOTIFICATION International filing date (day/month/year) 18 May 2000 (18.05.00) Priority date (day/month/year) 19 May 1999 (19.05.99)
Applicant's or agent's file reference BRC00P098A	
International application No. PCT/JP00/03185	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 May 1999 (19.05.99)	11/138714	JP	27 July 2000 (27.07.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Form PCT/IB/304 (July 1998)

Authorized officer

Susumu Kubo

Telephone No. (41-22) 338.83.38

003478680



PATENT COOPERATION TREATY

WO 00/71616
PCT/JP00/03185

From the INTERNATIONAL BUREAU

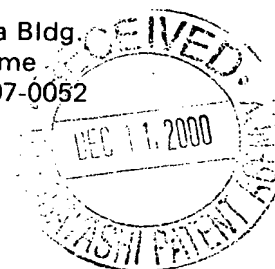
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 30 November 2000 (30.11.00)		
Applicant's or agent's file reference BRC00P098A		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP00/03185	International filing date (day/month/year) 18 May 2000 (18.05.00)	
		Priority date (day/month/year) 19 May 1999 (19.05.99)
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP,ID,SG

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 30 November 2000 (30.11.00) under No. WO 00/71616

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L33/12, C08L27/06, B29C43/24//B29K27:06, B29L7:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L33/00-14, C08L27/00-24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-140395, A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 08 June, 1993 (08.06.93), Claims (Family: none)	1-5
A	US, 4277573, A (Kureha Kagaku Kogyo Kabusiki Kaishi), 07 July, 1981 (07.07.81), Claims & JP, 55-54340, A	1-5
A	US, 4206292, A (Kureha Kagaku Kogyo Kabusiki Kaisha), 03 June, 1980 (03.06.80), Claims & JP, 55-52336, A	1-5
A	US, 5093420, A (Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabusiki Kaisha), 03 March, 1992 (03.03.92), Claims & JP, 2-269755, A	1-5
A	US, 5055529, A (Mitsubishi Rayon Company), 08 October, 1991 (08.10.91), Claims	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2000 (07.06.00)Date of mailing of the international search report
20 June, 2000 (20.06.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



5
4
3
2
1

1
2
3
4
5

1
2
3
4
5

1
2
3
4
5

1
2
3
4
5

47

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 20 JUL 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 BRC00P098A	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/03185	国際出願日 (日.月.年) 18.05.00	優先日 (日.月.年) 19.05.99
国際特許分類(IPC) Int.Cl ⁷ C08L33/12		
出願人(氏名又は名称) 三菱レイヨン株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☒ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 19.10.00	国際予備審査報告を作成した日 02.07.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 寺坂 真貴子 電話番号 03-3581-1101 内線 3495	4 J 9 4 5 7

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)



I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

請求の範囲

1-5

有

無

進歩性(IS)

請求の範囲

請求の範囲

1-5

有

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

請求の範囲

1-5

有

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-5は、国際調査報告で引用された文献1(JP 5-140395 A, 特許請求の範囲及び第8-10段落、第13段落参照。)に記載されているので新規性を有しない。

請求の範囲1の(A)成分の分子量分布(Mw/Mn)の規定において、3.0以下なる数値範囲は、(メタ)アクリレート類の通常重合条件(重合開始剤・連鎖移動剤の添加割合など)により達成される範囲であると認められる(この点について、必要であればさらに下記文献2-4を参照)。文献1の第8段落に記載の樹脂を製造するにあたり、第13段落の実施例において当該分子量分布の規定は当然達成されているものと認められる。また、原料配合比も重複するため、第8段落の樹脂は請求の範囲1の(A)成分に相当する。また、文献1の第9及び10段落に記載の両成分は本願の(B)成分に相当し、これらの原料及び成分の配合比も請求の範囲1の規定と重複している。文献1には塩化ビニルと混合する加工方法についても記載されている。したがって請求の範囲1-5は文献1に記載されている。

文献2(JP 54-68890 A, 特許請求の範囲及び公報第3頁右上欄第6-9行)

文献3(JP 54-112987 A, 特許請求の範囲及び公報第3頁左下欄第7-12行)

文献4(JP 54-149788 A, 特許請求の範囲及び公報第3頁左下欄第5-8行)



VII. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

本願明細書の比較例6, 及び比較例10はいずれも本願特許請求の範囲の要件を全て満たすにもかかわらず所定の効果を奏しない例と認められ、両比較例の記載は本願発明のいかなる事項を裏付けようとしたものか不明である。(比較例6からみて(A)と(B)との配合比が特定範囲であること、また比較例10からみて加工助剤を塩化ビニル系樹脂組成物へ配合する場合の比率が請求項2に規定された比より狭い範囲であることが、それぞれ本願発明における必須の要件である場合は、これらの要件を特許請求の範囲に記載するべきではないか。)



P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 BRC00P098A	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/03185	国際出願日 (日.月.年) 18.05.00	優先日 (日.月.年) 19.05.99
出願人(氏名又は名称) 三菱レイヨン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C 08 L 33/12, C 08 L 27/06, B 29 C 43/24//B 29 K 27:06, B 29 L 7:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C 08 L 33/00-14, C 08 L 27/00-24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 5-140395, A (三菱樹脂株式会社) 8. 6月. 1993 (08. 06. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーな し)	1-5
A	US, 4277573, A (Kureha Kagaku Kogyo Kabusiki Kai shi) 7. Jul. 1981 (07. 07. 81), 特許請求の範囲 & J P, 55- 54340, A	1-5
A	US, 4206292, A (Kureha Kagaku Kogyo Kabusiki Kai sha) 3. Jun. 1980 (03. 06. 80), 特許請求の範囲	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 00

国際調査報告の発送日

20.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺坂 真貴子

4 J

9457

電話番号 03-3581-1101 内線 3495



C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& JP, 55-52336, A	
A	US, 5093420, A (Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) 3. Mar. 1992 (03.03.92), 特許請求の範囲 & JP, 2-269755, A	1-5
A	US, 5055529, A (Mitsubishi Rayon Company) 8. Oct. 1991 (08.10.91), 特許請求の範囲 & JP, 1-247409, A	1-5
A	EP, 0132317, A1 (Rohm and Haas Company) 30.01.85 (30.01.85), 特許請求の範囲 & JP, 60-35044, A	1-5
PA	JP, 5-140395, A (三菱レイヨン株式会社) 24.8月. 1999 (24.08.99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5

